Фотоэлектрические свойства композитов из нановолокон на основе оксида кобальта с цинком

В.В. Смирнова¹,* М.Н. Мартышов¹,[†] А.С. Ильин^{1,3},[‡]

В.Б. Платонов², Н.А. Воробьева², П.А. Форш^{1,3}, П.К. Кашкаров^{1,4}

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

физический факультет, кафедра общей физики и молекулярной электроники

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

Россия,119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН. Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 53

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Россия, 123182, Москва, пл. академика Курчатова, д. 1

(Поступила в редакцию 06.10.2023; подписана в печать 17.10.2023)

В работе исследованы фотоэлектрические свойства композитов Co_3O_4/Zn с различным содержанием атомов цинка в диапазоне от 0 до 33 мольных процента по катиону (моль%). Композиты были получены методом электроспиннинга и состояли из нановолокон диаметром 150–200 нм, имеющих нанокристаллическую структуру. Продемонстрирована возможность увеличения темновой проводимости и фотопроводимости композитов Co_3O_4/Zn при добавлении атомов цинка в структуру. Обнаружено, что кинетики нарастания и спада фотопроводимости при освещении образцов ультрафиолетовым излучением могут быть аппроксимированы суммой двух экспонент. Аппроксимация такого рода указывает на существование двух различных процессов, определяющих рекомбинацию неравновесных носителей заряда в материале. Показано, что один из этих процессов может быть связан с адсорбцией и десорбцией молекул на поверхности нановолокон. Возможность проведения адсорбции и десорбции за счет освещения композитов Co_3O_4/Zn делает их перспективными для использования в газовых сенсорах.

РАСS: 73.50.Pz. УДК: 538.935.

Ключевые слова: нанокомпозиты, оксид кобальта, нановолокна, электроспиннинг, газовые сенсоры, фотопроводимость.

введение

Оксид кобальта (Co_3O_4) является полупроводником р-типа и рассматривается как перспективный материал для применения в газовых сенсорах [1]. К его существенным недостаткам можно отнести низкую проводимость по сравнению с оксидами металлов *n*-типа. Поскольку принцип действия газовых сенсоров резистивного типа основан на изменении проводимости чувствительного слоя при появлении молекул детектируемого газа, а адсорбция газов-восстановителей приводит к уменьшению проводимости, то слишком низкая проводимость Co_3O_4 не позволит эффективно зарегистрировать ее уменьшение при воздействии газоввосстановителей, таких как сероводород (H_2S).

Для применения в качестве чувствительного материала газовых сенсоров наибольший интерес представляют различные наноструктуры на основе Co₃O₄, обладающие большой площадью удельной поверхности, поскольку в этом случае увеличивается площадь взаимодействия поверхности материала с адсорбированными на ней молекулами. Одним из методов синтеза подобных наноструктур является метод электроспиннинга. Этот относительно недорогой и эффективный метод позволяет получать нановолокна с диаметром до единиц нанометров, нанотрубки, а также сложные структуры типа «ядро-оболочка» [2].

Ранее было показано, что проводимость нановолокон Co_3O_4 , полученных методом электроспиннинга, может быть существенно увеличена посредством введения ионов Zn в структуру шпинели. Были проведены детальные исследования влияния цинка на проводимость нановолокон Co_3O_4/Zn [3].

Как правило, существующие сенсоры на основе оксидов металлов работают при достаточно высоких температурах [4]. Подсветка чувствительного слоя сенсора ультрафиолетовым светом может снизить рабочую температуру вплоть до комнатной [5, 6], что особенно важно при детектировании взрывоопасных газов. Поэтому представляет существенный интерес изучение влияния цинка на фотоэлектрические свойства нановолокон Co_3O_4/Zn . В данной работе исследованы кинетики нарастания и спада фотопроводимости нановолокон Co_3O_4/Zn с различным содержанием цинка.

1. ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения нановолокон Co_3O_4 и нанокомпозитов Co_3O_4/Zn использовался метод электроспиннинга. При подготовке полимерного раствора для синтеза

^{*} foxxvalera@gmail.com

[†] mmartyshov@mail.ru

[‡] as.ilin@physics.msu.ru

Со₃О₄ в 50 мл смеси 2-метоксиэтанола и изопропилового спирта (1:1) добавляли 1.25 г ацетата кобальта и перемешивали магнитной мешалкой при комнатной температуре до полного растворения. Затем в полученный раствор добавляли 4.5 г поливинилпирролидона и перемешивали магнитной мешалкой при комнатной температуре в течение 4 ч. При подготовке полимерных растворов для синтеза композитов Co₃O₄/Zn вместе с ацетатом кобальта вводилось соответствующее количество ацетата цинка для достижения концентраций цинка 7, 15, 25 и 33 мольных процента по катиону. Затем подготовленный полимерный раствор помещали в пластиковый медицинский шприц с металлической иглой калибра 21G с внутренним диаметром 510 мкм и с помощью медицинского инфузионного насоса выдавливали раствор со скоростью 1 мл/ч. Напряжение между иглой и осадительным электродом составляло 12 кВ, расстояние 15 см. Полученные волокна отжигали при температуре 550оС в течение 5 часов, скорость нагрева составляла 1оС/мин.

Структурные свойства полученных нановолокон исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп Zeiss Supra 40 FE-SEM) и рентгеновской дифракции (рентгеновский дифрактометр DRON-4-07 с линией СиК α). Рентгеновская дифракция была использована для определения наличия нанокристаллов и их среднего размера в полученных образцах. Подробное описание методики исследования и характеристик рентгеновского дифрактометра представлено в работе [7].

Элементный состав нановолокон Co₃O₄/Zn определялся методом рентгеновской флуоресценции. Измерения проводили на рентгеновском спектрометре M1 Mistral (Bruker) с рентгеновской трубкой с циркониевым анодом в качестве источника возбуждающего излучения. Параметры измерения: напряжение на трубке 50 кВ, диаметр анализируемой области 1.5 мм, время накопления сигнала 5 минут. При определении количественного состава использовали собственные калибровки прибора.

Для исследования электрических и фотоэлектрических свойств полученные методом электроспиннинга волокна смешивали со связующим веществом (раствор терпинеола в этаноле) и в виде пасты наносили на покровное стекло. Затем стекло с нанесенной пленкой высушивалось при 30°С в течение 24 ч и отжигали при 550°С в течение 5 ч. Методом термического напыления с использованием установки ВУП-5 на поверхность пленок напылялись золотые контакты размером 2х3 мм² с расстоянием между ними 150 мкм.

Тип проводимости образцов определялся методом термо-ЭДС. Было обнаружено отрицательное значение напряжения между контактом, который подвергался нагреванию и другим контактом, что говорит о диффузии дырок от нагретого контакта к холодному. Это свидетельствует о том, что все полученные пленки обладают проводимостью р-типа, что также подтверждается литературными данными [8]. Проводимость образцов измерялась с помощью пикоамперметра Keithley 6487 в ячейке криостата ARS DE-204SE, снабженной температурным контроллером. Напряжение на образец подавалось с источника, встроенного в пикоамперметр. Перед проведением измерений образцы отжигались при температуре 380 К в вакууме для стабилизации свойств.

Фотопроводимость образцов определялась при освещении УФ светодиодом с длиной волны излучения $\lambda = 385$ нм. Интенсивность излучения, падающего на образец, составляла 5 мВт/см².

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1 Структурные свойства образцов

Микрофотографии исходных образцов Co_3O_4 и нанокомпозитов Co_3O_4/Zn показаны на рис. 1. Представлены микрофотографии для образца, не содержащего Zn, и для образца с максимальным содержанием Zn. Видно, что образцы представляют собой смесь спеченных между собой волокон диаметром 150–200 нм, образующих трехмерную структуру с высокоразвитой системой пор.

Согласно данным рентгеновской дифракции, нановолокна Co_3O_4 представляют собой оксид кобальта с кубической структурой [3]. Дифрактограммы композиций Co_3O_4/Zn , за исключением образца Co_3O_4/Zn с содержанием цинка 7 мольных процента, содержат 2 фазы, первая соответствует оксиду кобальта с кубической структурой, вторая — фазе оксида цинка со структурой вюрцита. Интенсивность пиков, соответствующих оксиду цинка, возрастает с увеличением содержания оксида цинка в нанокомпозитах.

По полученным дифрактрограммам была рассчитана область когерентного рассеяния (ОКР) с помощью формулы Шеррера, а с помощью метода рентгеновской флуоресценции был определен элементный состав нанокомпозитов Co_3O_4/Zn (табл. 1). Установлено, что термический отжиг образцов приводит к формированию внутри волокон нанокристаллов со средним размером около 20 нм.

Методом рентгеновской флуоресценции был определен элементный состав исследованных образцов. Процентное содержание кобальта и цинка в образцах приведено в табл. 1.

2.2 Кинетики нарастания и спада фотопроводимости

В работе были получены кинетики нарастания и спада фотопроводимости нанокомпозитов Co_3O_4/Zn с различным процентным содержанием атомов Zn при освещении ультрафиолетовым светом. В качестве примера на рис. 2 приведены кинетики, полученные для образца 3. Измерения были выполнены как на воздухе, так и в вакууме при давлении p = 10 мбар.



Рис. 1. Микрофотографии образцов Co₃O₄ (*a*) и Co₃O₄/Zn с содержанием цинка 33 мольных процента (*б*), полученные методом сканирующей электронной микроскопии

Таблица 1. Состав и микроструктура нановолокон Co₃O₄/Zn, *C*_{Co} и *C*_{Zn} — процентное содержание кобальта и цинка соответственно

Образец	Обозначение	Содержание Zn	Фазовый	Состав по РФлА		ОКР, нм	
	образца	в мольных процентах по катиону	состав	C _{Co} , %	<i>C</i> _{Zn} , %	Co ₃ O ₄	ZnO
Co ₃ O ₄	1	0	Co ₃ O ₄	100	0	23	-
Co_3O_4/Zn	2	7	Co_3O_4	90	10	22	-
Co_3O_4/Zn	3	15	Co ₃ O ₄ , ZnO	83	17	22	21
Co ₃ O ₄ /Zn	4	25	Co ₃ O ₄ , ZnO	73	27	23	22
Co ₃ O ₄ /Zn	5	33	Co ₃ O ₄ , ZnO	65	35	21	21



Рис. 2. Кинетики нарастания и спада фотопроводимости образца 3, полученные в воздухе (a) и в вакууме (b)

Как видно из рис. 2, кинетики нарастания и спада фотопроводимости имеют сложный характер. При включении освещения проводимость достаточно резко возрастает, после чего наблюдается значительно более медленный рост проводимости, который не заканчивается даже после 30 мин освещения. Такой же характер зависимости наблюдается и после выключения светодиода. Аналогичный характер зависимостей нарастания и спада фотопроводимости наблюдался и для других образцов.

Полученные кинетики фотопроводимости не могут быть аппроксимированы обычной экспоненциальной зависимостью. Поэтому для их аппроксимации были использованы уравнения с двумя экспонентами: $\sigma(t) = A_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) + A_2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right)$ для нарастания и $\sigma(t) = A_3 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_4 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + \sigma_0$ для спада, где τ_1 и τ_2 время релаксации; A_1 , A_2 , A_3 , A_4 и σ_0 — константы. Результаты аппроксимации для образца 3 показаны на рис. 3.

Из аппроксимации кинетик фотопроводимости, измеренных на воздухе, были получены значения времен релаксации τ_1 и τ_2 , представленные в табл. 2. Следует отметить, что для некоторых образцов погрешность определения времен релаксации получилась сравнимой с самими значениями, поэтому эти данные в таблице не представлены. Из таблицы видно, что времена ре-



Рис. 3. Аппроксимация кинетики нарастания (*a*) и спада (б) фотопроводимости образца 3, полученных при освещении в воздухе

лаксации τ_1 и τ_2 достаточно сильно отличаются, что позволяет сделать вывод о наличии двух различных процессов, определяющих рекомбинацию неравновесных носителей заряда в данных образцах.

Быстрый процесс, характеризующийся временем τ_1 , можно связать с рекомбинацией неравновесных носителей заряда на дефектах структуры. Медленный процесс (τ_2) может быть связан с процессами адсорбции и десорбции молекул на поверхности материала, происходящими на поверхности материала. Подобные процессы наблюдались в других оксидах металлов, например, оксиде индия In₂O₃ [9].

Если рассматривать только медленный процесс на рис. 2 (приблизительно через 1 мин после включения светодиода), то видно, что при освещении в вакууме рост проводимости идет быстрее, чем на воздухе. Это можно объяснить тем, что в вакууме десорбированные с поверхности молекулы не могут снова адсорбироваться на поверхности нановолокон. После выключения светодиода спад проводимости в вакууме (если, опять же, рассматривать только медленный процесс), наоборот, идет значительно медленнее, чем в воздухе. При этом наблюдается остаточная фотопроводимость, т.е. значение проводимости не возвращается к своему изначальному (до освещения) значению даже спустя длительное время. Все это указывает на то, что медленный процесс связан именно с процессами адсорбции/десорбции молекул. При освещении происходит десорбция молекул газа, находящихся на поверхности волокон, которая, как видно, приводит к увеличению проводимости. Учитывая, что исследуемый материал проявляет свойства полупроводника р-типа, это должны быть молекулы газа-восстановителя [10], например молекулы СО2, которые, как известно, проявляют слабые восстановительные свойства [11].

2.3 Темновая проводимость и фотопроводимость

Из кинетик нарастания и спада проводимости были получены значения темновой проводимости (σ_d) и фотопроводимости (σ_{ph}) нановолокон Co₃O₄/Zn с различным содержанием цинка. Фотопроводимость определялась по формуле:

$$\sigma_{ph} = \sigma_{ill} - \sigma_d,$$

где σ_{ill} — проводимость нановолокон после освещения ультрафиолетовым светом в течение 30 мин. На рис. 4 показаны зависимости темновой проводимости и фотопроводимости от содержания цинка в образцах. Видно, что введение атомов цинка в структуру Со₃О₄ приводит к значительному (до 4 порядков) увеличению как темновой, так и фотопроводимости материала. При этом данные зависимости имеют немонотонный характер. Значения темновой проводимости и фотопроводимости достигают максимальных значений для образца 3 и при дальнейшем увеличении содержания цинка начинают резко уменьшаться. Как видно из рис. 4, зависимости темновой проводимости и фотопроводимости от содержания цинка имеют схожий характер. Как было показано ранее, введение цинка не приводит к столь значительному изменению времен релаксации τ_1 и τ_2 . Этот факт может свидетельствовать от том, что значительные изменения темновой проводимости и фотопроводимости при изменении содержания цинка в образцах связаны прежде всего с изменением подвижности свободных носителей заряда. Уменьшение проводимости при большой концентрации цинка может быть связано в том числе с образованием фазы оксида цинка, обладающей проводимостью п-типа. В результате в структуре происходит образование p-n гетеропереходов, которые могут существенным образом влиять на процессы переноса заряда [12]. Также следует отметить что изученные образцы обладают достаточно низкой фоточувствительностью (отношением фотопроводимости к темновой проводимости), находящейся

Образец	Нарастан	ние проводимости	Спад проводимости		
	$ au_1$, c	$ au_2,{ m c}$	$ au_1, c$	$ au_2,{ m c}$	
1	32 ± 2	2870 ± 90	29 ± 2	$430{\pm}20$	
2	32 ± 2	$28000{\pm}9000$	22 ± 1	$5000 {\pm} 1000$	
3	$9.5{\pm}0.5$	$3500{\pm}200$	$8.1{\pm}0.4$	$2040{\pm}70$	
4	30±10	-	20±4	-	
5	-	-	11±2	-	

Таблица 2. Значения времен релаксации т1 и т2, полученные из аппроксимации кинетик нарастания и спада проводимости

в диапазоне 0.1–0.2 для всех образцов. Это необходимо учитывать при разработке устройств на основе данных нанокомпозитов, работающих при дополнительной подсветке.



Рис. 4. Зависимость фотопроводимости (a) и темновой проводимости (δ) нановолокон Co₃O₄/Zn от содержания Zn

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе была получена серия образцов композитов Co₃O₄/Zn в виде нановолокон толщиной 150–200 нм с содержанием цинка от 0 до 35 моль%. Показано, что нановолокна имеют нанокристаллическую структу-

ру и состоят из кристаллов размером около 20 нм. При увеличении содержания цинка до 15 моль% и выше в композитах также появляется кристаллическая фаза ZnO. Получены кинетики нарастания и спада проводимости при освещении ультрафиолетовым светом. Показано, что данные кинетики имеют сложный характер и хорошо аппроксимируются суммой двух экспонент, что свидетельствует о двух различных процессах, определяющих рекомбинацию неравновесных носителей заряда. Процесс, характеризующийся меньшим временем релаксации т₁, можно связать с рекомбинацией неравновесных носителей заряда на дефектах структуры. Более медленный процесс со временем релаксации τ_2 может быть связан с адсорбцией и десорбцией молекул на поверхности материала, что подтверждают измерения, проведенные в вакууме.

Также были получены зависимости темновой проводимости и фотопроводимости нановолокон Co_3O_4/Zn в зависимости от содержания цинка в нанокомпозитах. Было обнаружено, что данные зависимости имеют немонотонный характер. Максимальные значения темновой проводимости и фотопроводимости, которые на 4 порядка превышают значения, полученные для исходного Co_3O_4 , имеет образец Co_3O_4/Zn с содержанием цинка 15 моль%. Это позволяет рассматривать его в качестве перспективного материала для создания устройств (газовых сенсоров, фотокатализаторов и т.д.), работающих при подсветке ультрафиолетовым излучением.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках Междисциплинарных научно-образовательных школ Московского университета (соглашение № 23-Ш06-07).

- Cui G., Zhang P., Chen L. et. al // Sci. Rep. 7, N 43887. (2017).
- [2] Macagnano A., Zampetti E., Kny E. // Electrospinning for High Performance Sensors. Springer, 2015..
- [3] Ilin A.S., Martyshov M.N., Platonov V.B. et. al. // Cryst. Growth Des. 23, N 6. 4255. (2023).
- [4] Khort A., Haiduk Y., Taratyn I. et. al. // Sci. Rep. 13, N 7834. (2023).
- [5] Ilin A.S., Ikim M.I., Forsh P.A. et. al. // Sci. Rep. 7, N 12204. (2017).
- [6] Kimiagar S., Najafi V., Witkowski B. et. al. // Sci. Rep. 8, N 16298. (2018).
- [7] Martyshov M.N., Konstantinova E.A., Ilin A.S. et. al. // J. Phys. Chem. C. **126**, N 26. 10800 (2022).
- [8] Wang Z., Nayak P.K., Caraveo-Frescas J.A., Alshareef H.N. // Adv. Mater. 28, N 20. 3831 (2016).

- [9] Форш Е.А., Ильин А.С., Мартышов М.Н. и др. // PH. 9, № 11-12. 18. (2014). (Forsh E.A., Ilyin A.S., Martyshov M.N. et al. // Nanotechno I Russ. 9, N 11-12. 618. (2014)).
- [10] Abideen Z.U., Kim J.-H., Lee J.-H. et. al. // J. Korean

Ceram. Soc 54, 366. (2017).

- [11] Lee Z.Y., Hawari H.F.B., Djaswadi G.W.B., Kamarudin K. // Materials. 14, N 3. 522. (2021).
- [12] *Мартышов М.Н., Смирнова В.В., Ильин А.С.* и др. // Письма в ЖТФ. **49**, № 4. 20. (2023).

Photoelectric properties of nanofibers of composites based on cobalt oxide with zinc

V.V. Smirnova^{1,a}, M.N. Martyshov^{1,b}, A.S. Ilin^{1,3,c}, V.B. Platonov², N.A. Vorobyeva², P.A. Forsh^{1,3}, P.K. Kashkarov^{1,4}

¹Department of General Physics and Molecular Electronics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University Moscow 119991, Russia

²Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia

³P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences. Moscow 119991, Russia

⁴National Research Center «Kurchatov Institute». Moscow 123182, Russia

E-mail: ^afoxxvalera@gmail.com, ^bmmartyshov@mail.ru, ^cas.ilin@physics.msu.ru

In this work, the photoelectric properties of Co_3O_4/Zn composites with different contents of zinc atoms in the range from 0 to 33 mole percent by cation (mol%) were studied. The composites were obtained by electrospinning and consisted of nanofibers 150–200 nm in diameter with a nanocrystalline structure. The possibility of increasing the dark conductivity and photoconductivity of Co_3O_4/Zn composites by adding zinc atoms to the structure has been demonstrated. It has been found that the kinetics of the rise and fall of photoconductivity when samples are illuminated with ultraviolet radiation can be approximated by the sum of two exponentials. This indicates the existence of two different processes that determine the recombination of nonequilibrium charge carriers in the material. It is shown that one of these processes can be associated with the adsorption and desorption of molecules on the surface of nanofibers. The ability to carry out adsorption and desorption due to illumination of Co_3O_4/Zn composites makes them promising for use in gas sensors.

PACS: 73.50.Pz.

Keywords: nanocomposites, cobalt oxide, nanofibers, electrospinning, gas sensors, photoconductivity. *Received 06 October 2023*.

Сведения об авторах

- 1. Смирнова Валерия Валерьевна студентка-магистр; e-mail: foxxvalera@gmail.com.
- 2. Мартышов Михаил Николаевич канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник, доцент; e-mail: mmartyshov@mail.ru.
- 3. Ильин Александр Сергеевич канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник, ст. преподаватель; e-mail: as.ilin@physics.msu.ru.
- 4. Платонов Вадим Борисович канд. хим. наук, мл. науч. сотрудник; e-mail: agnes1992@yandex.ru.
- 5. Форш Павел Анатольевич доктор физ.-мат. наук, профессор; e-mail: forsh@physics.msu.ru.
- 6. Кашкаров Павел Константинович доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой; e-mail: kashkarov_pk@nrcki.ru.